Über den Einfluß der Nitrogruppe auf die Sulfurierbarkeit von Diphenylmethan, Triphenylmethan und Fluoren.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

MAX LIEBOLD
aus Eineborn (Sachsen-Altenburg).

JENA
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von G. Neuenhahn
1912.

Über den Einfluß der Nitrogruppe auf die Sulfurierbarkeit von Diphenylmethan, Triphenylmethan und Fluoren.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

MAX LIEBOLD
aus Eineborn (Sachsen-Altenburg).

JENA
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von G. Neuenhahn
1912.

Von der Fakultät angenommen am 2. August 1911.

Dem Andenken meiner lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0059

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im chemischen Institut der Universität Tübingen.

Ich ergreife mit Freuden die Gelegenheit, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer und Förderer,

Herrn Privatdozenten Dr. A. Kliegl,

auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, für vielfache freundliche Anleitung und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch

Herrn Prof. Dr. Wislicenus,

dem Vorstande des chemischen Instituts, danke ich für das mir entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen.

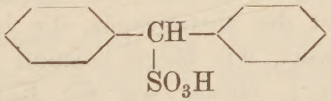
Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil . . . . . S. 7—22
Experimenteller Teil . . . . . 23—40
p-Nitrodiphenylmethansulfosäure 23
p-Amidodiphenylmethansulfosäure 25
p-Diazodiphenylmethansulfosäure 26
Entamidierung der p-Amidodiphenylmethansulfosäure 28
o-Nitrodiphenylmethansulfosäure 29
o-Nitrodiphenylmethansulfochlorid 30
o-Amidodiphenylmethansulfosäure 31
Entamidierung der o-Amidodiphenylmethansulfosäure 32
p-Diphenylmethansulfochlorid 33
p-Diphenylmethansulfamid 33
m-Nitrodiphenylmethansulfosäure 34
m-Amidodiphenylmethansulfosäure 35
Sulfurierung von p-Nitrophenyltolylmethan . . . 36
2-Nitrofluoren-7?-sulfosäure 37
2-Nitrofluorensulfochlorid 38
o-Nitrotriphenylmethandisulfosäure 39
o-Amidotriphenylmethandisulfosäure 39
Einwirkung von alkoholischem Natrium auf p-Nitrodiphenylmethan 40

Aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe wie überhaupt aromatische und aliphatische Gruppen sind in ihrem Verhalten gegenüber Sulfurierungsmitteln wesentlich verschieden. Während die ersteren im allgemeinen der Sulfurierung leicht zugänglich sind, verhalten sich die letzteren gegenüber der direkten Einführung von Sulfogruppen in hohem Grade ablehnend. Zwar gelang es Worstall[1]), einige Grenzkohlenwasserstoffe auf direktem Wege zu sulfurieren. Doch glückte dieser Versuch erst bei Anwendung starker Sulfurierungsmittel (rauchender Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd) bei Siedetemperatur und ergab nur Ausbeuten von 30—40%. Zudem blieben diese Erfolge auf einige wenige mittlere Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, das Hexan, Heptan und Oktan beschränkt.

Man wird demnach die direkte Sulfurierbarkeit trotz der von Worstall in der aliphatischen Reihe festgestellten Ausnahmen immer noch als eine spezifische Eigentümlichkeit aromatischer Verbindungen betrachten dürfen.

Vor einigen Jahren haben nun Wedekind und Schenk[2]) Chlorsulfonsäure auf Diphenylmethan einwirken lassen in der Hoffnung, auf diese Weise eine Diphenylmethan-7-sulfosäure

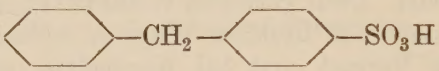


zu erhalten. Zu einer solchen Erwartung lag meines Erachtens allerdings wenig Grund vor. Den Methanwasserstoffatomen im Diphenylmethan ist ja gewiß eine besondere

1) Amer. Chem. J. 20, 664—675; C. 1898, II. 1008.
2) B. 44, 200 (1911).

Beweglichkeit und eine damit verbundene erhöhte Reaktionsfähigkeit nicht abzusprechen. Daß sie aber mit den aromatisch gebundenen Wasserstoffatomen gegenüber Chlorsulfonsäure, die bekanntermaßen mit diesen heftig reagiert, auch nur in Konkurrenz treten könnten, war um so weniger zu erwarten, als das Fluoren, dessen Methanwasserstoffatome die des Diphenylmethans an Beweglichkeit noch übertreffen, durch ebendasselbe Reagens glatt und ausschließlich an den Benzolkernen sulfuriert wird[1]).

Wedekind und Schenk mußten denn auch bei der näheren Untersuchung der aus Diphenylmethan und Chlorsulfonsäure erhaltenen Monosulfosäure zu der Erkenntnis gelangen, daß hier eine aromatische Sulfosäure, Diphenylmethan-4-sulfosäure

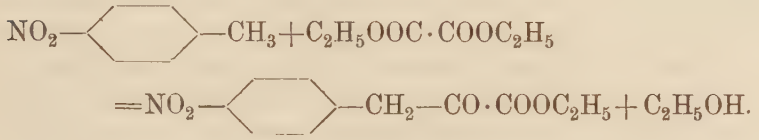


vorliegt.

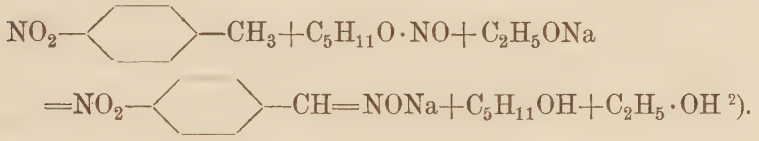
Der Mißerfolg von Wedekind und Schenk beweist indes meiner Ansicht nach noch keineswegs die Unausführbarkeit ihrer Idee. Im Diphenylmethan selbst ist allerdings die Beweglichkeit der aliphatischen Wasserstoffatome eine zu geringe und die Neigung der Benzolkerne, sich sulfurieren zu lassen, zu beträchtlich. Man müßte daher, wenn man sich überhaupt mit dem Gedanken an die Möglichkeit einer direkten „aliphatischen Sulfurierung" des Diphenylmethans befreunden will, durch Einführung geeigneter Substituenten einerseits die Sulfurierbarkeit der aromatischen Reste herabsetzen, anderseits die Reaktionsfähigkeit der Methanwasserstoffatome erhöhen. Für diesen Zweck erscheint besonders geeignet die Nitrogruppe, die in beiderlei Sinne wirkt. Sie erschwert, wie längst bekannt und in den Lehrbüchern zu finden[2]), ebenso wie die Karboxylgruppe die Sulfurierung aromatischer Kohlenwasserstoffe und wirkt auflockernd auf die Wasserstoffatome aliphatischer Seitenketten. Ein Fall, daß durch die Einführung der Nitrogruppe eine

1) Hodgkinson, Matthews, Soc. 43, 166.
2) Noyes, Lehrbuch d. org. Chemie, S. 646.

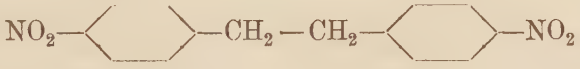
Seitenkette der direkten Sulfurierung zugänglich gemacht worden wäre, ist mir allerdings nicht bekannt. Aber anderweitig ist die erhöhte Reaktionsfähigkeit in solchen Fällen nachgewiesen. So gelang es Reissert[1]), o- und p-Nitrotoluol mit Oxalester zu kondensieren:



Ferner reagieren o- und p-Nitrotoluol mit Amylnitrit und Natriumalkoholat unter Bildung von o- und p-Nitrobenzaldoximen:



Endlich äußert sich die unter der Einwirkung der Nitrogruppe erhöhte Reaktionsfähigkeit der Seitenkette in ihrer leichten Oxydierbarkeit. O. Fischer und Hepp[3]) erhielten durch Oxydation von p-Nitrotoluol mit starker Natronlauge p,p'-Dinitrodibenzyl



und p,p'-Dinitrostilben

Es sollte jedoch nicht die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein, diese Idee auf ihre Ausführbarkeit zu prüfen; vielmehr galt es einer Beobachtung nachzugehen, die im Zusammenhange mit der eben entwickelten Überlegung gemacht

1) B. 30, 1030 (1897).

2) Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M.; D.R.P. 107095; C. 1900 I, 886.

3) B. 26 II, 2232 (1893).

worden war, daß nämlich o-Nitrodiphenylmethan sehr wesentlich leichter der Sulfurierung zugänglich ist wie Diphenylmethan selbst. Während beim Diphenylmethan trotz siebenstündigen Erhitzens mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade nur 35% der angewandten Substanz sulfuriert wurden, genügt beim o-Nitrodiphenylmethan minutenlanges Schütteln mit viel überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, um eine glatte und vollkommene Sulfurierung herbeizuführen*). Diese Erscheinung mußte umsomehr auffallen, als, wie bereits erwähnt, durch die Nitrogruppe die Sulfurierbarkeit eines Kohlenwasserstoffs allgemein erschwert wird.

Es lag nahe, auch andere Nitroderivate des Diphenylmethans und verwandter Kohlenwasserstoffe daraufhin zu untersuchen, ob sie eine ähnliche leichte Sulfurierbarkeit aufweisen. Die Untersuchungen erstreckten sich außer auf die isomeren Nitrodiphenylmethane auf einige Homologe (o- und p-Nitrophenyltolylmethan), auf o- und p-Nitrotriphenylmethan und 2-Nitrofluoren.

Es zeigte sich, daß tatsächlich die genannten Verbindungen in ihrem Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure große Ähnlichkeit mit dem o-Nitrodiphenylmethan besitzen. Sie wurden sämtlich teils bei Zimmer- teils bei Wasserbadtemperatur von konzentrierter Schwefelsäure glatt sulfuriert. Dabei gingen die Nitroderivate des Diphenylmethans in Monosulfosäuren über, stark hygroskopische, leicht zerfließliche Verbindungen, die in Form ihrer in kaltem Wasser schwer löslichen, gut kristallisierenden Baryum-, Kalk- oder Bleisalze isoliert werden konnten.

Um Klarheit über die reaktionserleichternde Wirkung der Nitrogruppe zu erlangen, habe ich es unternommen, den Ort zu bestimmen, an dem die Sulfogruppe in die drei Nitrodiphenylmethane eingetreten ist. Zunächst wurden einige orientierende Versuche gemacht: die leichte Sulfurierbarkeit verschwindet wieder, sobald man die Methylengruppe durch

*) Auch bei Anwendung geringerer Mengen Schwefelsäure erfolgt eine glatte Sulfurierung nach 1—2stündigem Stehenlassen des Gemischs bei Zimmertemperatur.

den Karbonylrest ersetzt: o-Nitrobenzophenon ist bei Wasserbadtemperatur gegenüber konzentrierter Schwefelsäure durchaus beständig*). Das als ein Moment zu gunsten der Anschauung zu deuten, daß es ein Methanwasserstoffatom ist, das in den Nitrodiphenylmethanen durch die Sulfogruppe substituiert wird, erscheint mir unberechtigt zu sein. Es ist doch recht unwahrscheinlich, daß schon durch die Einführung einer einzigen Nitrogruppe eine solche Wirkung erzielt werden könnte. Das passive Verhalten des o-Nitrobenzophenons wird vielmehr erklärt durch die bekannte Erfahrung, daß die Karbonylgruppe die Sulfurierung erschwert, wofür das Verhalten des sehr schwer und erst bei hoher Temperatur zu sulfurierenden Anthrachinons und anderseits des schon mit verdünnter Schwefelsäure reagierenden Anthracens ein treffendes Beispiel bietet[1]).

Ebenso geht die leichte Sulfurierbarkeit wieder verloren, sobald beide Benzolkerne mit je einer Nitrogruppe belastet sind. Gattermann hat mit seinen Mitarbeitern eine ganze Anzahl derartiger dinitrosubstituierter Verbindungen hergestellt, so das 3,3'-Dinitrodiphenylmethan, das 3,4'-Dinitrodiphenylmethan, das 4-Methyl-3,4'-dinitrodiphenylmethan, das 4-Methyl-3,3'-dinitrodiphenylmethan[2]) und das 2-Methyl-4'5-dinitrodiphenylmethan[3]). Schon aus der Darstellungsweise dieser Körper geht hervor, daß sie sich gegen Sulfurierungsmittel sehr passiv verhalten. Alle diese Verbindungen werden nämlich erhalten durch Kondensation von Nitrobenzylalkoholen oder Nitrobenzylacetaten mit Nitrobenzol oder Nitrotoluolen in Gegenwart von reichlichen Mengen konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 120—140°.

Um jedoch ganz sicher zu gehen, habe ich einen Versuch zur direkten Sulfurierung des 3,3'-Dinitrodiphenylmethans

*) 2,5 g o-Nitrobenzophenon wurden mit 25 g konz. Schwefelsäure einige Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen der entstandenen Lösung in Wasser fiel das Ausgangsmaterial unverändert und quantitativ wieder aus.

1) Meyer-Jacobson II, 2, 518, 538.

2) Gattermann und Rüdt, B. 27, 2293—2296 (1894).

3) Gattermann und Koppert, B. 26, 2811 (1893).

unternommen, dessen negatives Resultat diese Schlußfolgerungen vollauf bestätigte.

Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen eine Bestätigung der oben auseinandergesetzten Ansicht, daß es nicht die Methanwasserstoffatome sind, die mit der Schwefelsäure reagieren; ferner ergibt sich daraus, daß die Nitrogruppe auch hier den Benzolkern schützt, an dem sie haftet. Die Sulfogruppe tritt in den nicht substituierten Kern ein.

Dies Resultat ist an sich nicht verwunderlich, stimmt vielmehr mit der Erfahrung überein, daß sich beim Diphenylmethan die Substituenten gern heteronuklear verteilen; als auffällig aber muß, wie schon oben betont, bezeichnet werden, daß die Nitrogruppe des einen Kernes den Eintritt der Sulfogruppe in den andern so außerordentlich erleichtert, also irgend ein bestimmtes Wasserstoffatom des nicht substituierten Kernes auflockert.

Es erhob sich nun die Frage, welches dieses Wasserstoffatom sei.

Einen Versuch, die Substitutionsvorgänge bei aromatischen Verbindungen in mechanischer und gesetzmäßiger Weise zu erklären, hat Flürscheim unternommen[1]). Allerdings hat Holleman[2]) gegen seine Hypothese gewichtige Bedenken erhoben. Es wäre aber vielleicht doch nicht uninteressant, die Schlußfolgerungen Flürscheims auf die uns vorliegenden Nitrodiphenylmethane anzuwenden und durch den Vergleich mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen sie auf ihre Gültigkeit zu prüfen.

Flürscheim macht sich die Ansicht Werners zu eigen, daß es nicht einzelne gleichgroße, gerichtete Valenzen gibt, sondern daß jedes Atom eine bestimmte Valenzkraft zur Verfügung hat, die es in beliebiger Verteilung von seinem Zentrum aus wirken lassen kann. Das Kohlenstoffatom ist also imstande, vier verschiedene Substituenten je nach ihrer Natur in vierfach verschiedener Weise teils schwächer teils stärker an sich zu binden.

Ueberträgt man nun diese Anschauungen auf den Ben-

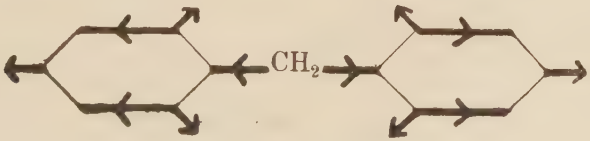
1) J. pr. (2) 66, 321 (1902).

2) „Einführung von Substituenten in den Benzolkern", S. 209 ff.

zolkern und führt man in diesen einen Substituenten ein, so können zwei Fälle eintreten. Entweder der Substituent ist sehr fest, d. h. mit einer großen Valenzmenge an das Kohlenstoffatom gebunden, dann treten in o- und p-Stellung starke freie Valenzkräfte auf. Ein zweiter eintretender Substituent würde also nach der o- und p-Stellung dirigiert werden (Schema I).

Oder der Substituent haftet locker, d. h. mit einer geringen Valenzmenge an dem Kohlenstoffatom. In diesem Falle werden in m-Stellung größere Valenzkräfte frei sein. Der neu eintretende Substituent wird also nach dieser Stellung orientiert werden (Schema II).

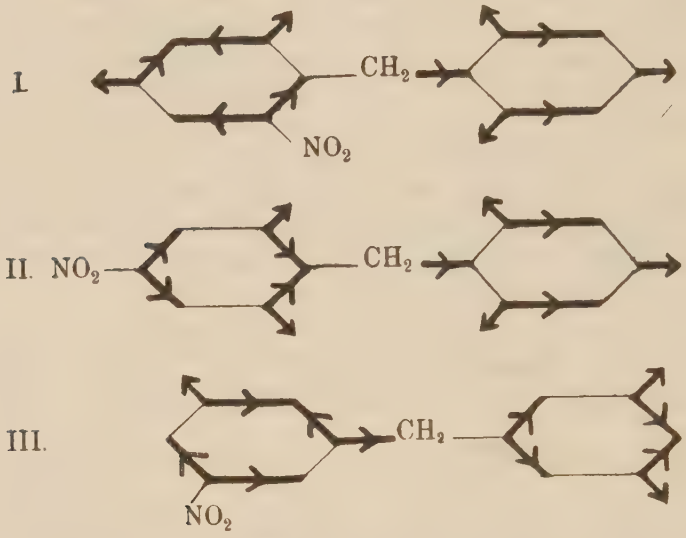
Auf das Diphenylmethan übertragen, führt die Hypothese zu dem Schlusse, daß hier die Orientierung nach der o- und p-Stellung erfolgen muß. Denn es ist anzunehmen, daß die beiden Phenylgruppen fester an das Methankohlenstoffatom gebunden sind, als die beiden Wasserstoffatome, deren Charakteristikum ja gerade ihre leichte Beweglichkeit ist. Die Substituierung würde also nach der o- und p-Stellung stattfinden:



Tatsächlich entspricht das Verhalten des Diphenylmethans bei der Einführung von Substituenten diesen Folgerungen.

Versucht man nun, Flürscheims Hypothese auf die Nitrodiphenylmethane auszudehnen, so müßte bei diesen, da ja die Nitrogruppe andere Substituenten in die m-Stellung drängt und daher nach Flürscheim als locker gebunden

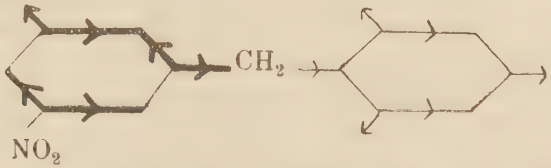
bezeichnet werden muß, die Orientierung in folgender Weise vor sich gehen:



Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß beim o- und p-Derivat die Orientierung in dem nicht substituierten Kern nach der o- und p-Stellung, beim m-Derivat nach der m-Stellung erfolgt. Tatsächlich stimmt beim o- und p-Nitrodiphenylmethan das Resultat der experimentellen Untersuchungen mit dieser Schlußfolgerung überein. In beiden Fällen war die eingeführte Sulfogruppe in die p-Stellung des nicht substituierten Kernes getreten. Beim m-Nitrodiphenylmethan, das ja nach Schema III nach der m-Stellung orientiert, steht das Ergebnis, zu dem ich durch den Abbau der Verbindung gelangte, im Widerspruch mit der theoretischen Schlußfolgerung. Auch beim m-Nitrodiphenylmethan tritt bei der Sulfurierung die Sulfogruppe in die p-Stellung des nicht substituierten Kernes ein.

Um diesen Gegensatz zu erklären, könnte man nun ja die Annahme machen, daß beim m-Nitrodiphenylmethan die Bindung zwischen dem Methankohlenstoffatom und dem nicht substituierten Kern allerdings eine lockere ist, immerhin aber

eine erheblich festere, als die zwischen dem m-Kohlenstoffatom und seinen beiden Wasserstoffatomen. Nach dieser Annahme müßte dann eine, wenn auch wenig starke Orientierung nach der o- und p-Stellung des nicht substituierten Kernes erfolgen:



Die Möglichkeit einer solchen Auffassung, die ja den Widerspruch zwischen dem praktischen Ergebnis des Abbaues und den Schlußfolgerungen im Sinne der Flürscheimschen Hypothese beseitigen würde, scheitert jedoch an der Überlegung, daß dann die Sulfurierbarkeit des m-Nitrodiphenylmethans eine schwierigere, zum mindesten keine größere sein dürfte als im Diphenylmethan, das ja, wie bereits erwähnt, eine starke Orientierung nach der p-Stellung zeigt. Die Hypothese Flürscheims erwies sich also auch hier für die Erklärung der Substitutionsverhältnisse nicht als brauchbar.

Aus den dargelegten Beobachtungen geht hervor, einmal, daß die Stellung der Nitrogruppe keinerlei Wirkung übt auf die Orientierung der Sulfogruppe; weiterhin ist hervorzuheben, daß eine Verschiedenheit des Einflusses der Nitrogruppe je nach der Stellung auf die Leichtigkeit der Sulfurierung nicht festgestellt werden konnte, wenigstens nicht in dem zu erwartenden Sinne. Nach den bisherigen Erfahrungen[1]) ist der negative Charakter der Nitrogruppe am stärksten in der o-Stellung, schwächer in der p- und am schwächsten in der m-Stellung. Es wäre also zu erwarten gewesen, daß die Leichtigkeit der Sulfurierung von Ortho über Para nach Meta abnehmen würde. Die tatsächlichen Verhältnisse liegen aber so, daß die o-Verbindung zwar am leichtesten sulfuriert wird, daß aber ein wesentlicher Unterschied zwischen m- und p-Verbindung zugunsten der letzteren nicht zu bemerken war.

1) Thiele, A. 347, 142 (1906).

Um eine einwandsfreie Bestimmung des Ortes zu erreichen, an dem die Sulfogruppe in die Nitrodiphenylmethane eintritt, mußten die Sulfosäuren abgebaut werden. Alle drei Nitrodiphenylmethansulfosäuren lieferten bei der Reduktion Amidosulfosäuren, die nach bekannten Methoden entamidiert wurden. Bei der Nitroverbindung wurde die bei der Diazotierung sich ergebende schwer lösliche Diazosulfosäure — auf sie soll später noch eingegangen werden — durch Kochen mit Alkohol entamidiert. Dabei wurde die eingangs erwähnte von Wedekind und Schenk aus Diphenylmethan und Chlorsulfonsäure dargestellte Sulfosäure erhalten, von der durch Überführung in p-Oxydiphenylmethan die p-Stellung der Sulfogruppe nachgewiesen ist[1]). Das Sulfurierungsprodukt des p-Nitrodiphenylmethans ist demnach als 4,4'-Nitrodiphenylmethansulfosäure zu bezeichnen.

Bei der o- und m-Nitrodiphenylmethansulfosäure gestaltete sich der Abbau umständlicher und schwieriger, da die entstehenden Amidosulfosäuren schwer lösliche Diazosulfosäuren nicht lieferten. Die Entamidierung wurde durch alkalische Zinnchlorürlösung bewirkt.

Um ein günstiges Vergleichsobjekt zu erhalten, mußten die bei der Entamidierung sich ergebenden Natriumsalze noch in Sulfochlorid und Sulfamid übergeführt werden. Das Sulfamid erwies sich in beiden Fällen als mit dem zum Vergleich hergestellten Sulfamid der p-Diphenylmethansulfosäure identisch.

Die Sulfurierungsversuche wurden weiterhin ausgedehnt auf die Nitrophenyltolylmethane.

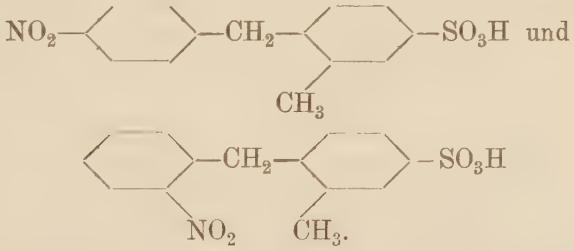
Der Versuch, Nitrophenyltolylmethane aus Nitrobenzylchloriden und Toluol mit Hilfe der Friedel- und Crafts'schen Reaktion darzustellen, ist schon zweimal unternommen worden[2]). In beiden Fällen aber besteht der Verdacht, daß die Reaktionsprodukte nicht einheitlicher Natur sind, sondern Gemenge von p-Tolyl- und o-Tolylverbindungen darstellen, wie ja auch nachgewiesenermaßen Benzylchlorid bei der Kondensation

1) B. 44, 200 ff. (1911).

2) Böseken, R. 23, 107 (1904); C. 1904, I. 1136; Kliegl, B. 41, 1846 (1908).

mit Toluol neben p-Tolylphenylmethan etwas o-Tolylphenylmethan liefert[1]).

Bei der Sulfurierung dieser Nitrophenyltolylmethane kam es mir in erster Linie darauf an festzustellen, ob die leichte Sulfurierbarkeit erhalten bleibt, auch wenn die p-Stellung des nicht nitrierten Kernes besetzt ist, wobei wohl die Sulfogruppe in die o-Stellung eintreten dürfte. Die Sulfurierung erfolgt auch hier glatt und vollständig. Jedoch besitzen die Baryumsalze hier ganz andere Löslichkeitsverhältnisse. Als Hauptprodukt ergibt sich ein in Wasser äußerst leicht lösliches, schwer kristallinisch zu erhaltendes Salz. Als Nebenprodukt treten in beiden Fällen in Wasser schwerer lösliche, gut kristallisierende Baryumsalze auf. Eines davon wurde analysiert und dadurch festgestellt, daß eine Monofulsosäure vorliegt. Vielleicht leiten sich diese Nebenprodukte von den o-Tolylverbindungen ab, enthielten demnach die Sulfogruppe in p-Stellung zum Methankohlenstoffatom:



und

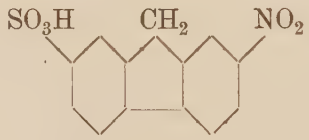
Zu dieser Vermutung gibt Anlaß der Umstand, daß die Salze ähnliche Eigenschaften aufweisen wie die Nitrodiphenylmethan-p-sulfosäuren, und daß sie, wie gesagt, nur in geringer Menge isoliert wurden.

Von der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes wurde Abstand genommen, nicht nur weil es Schwierigkeiten machte, den Hauptteil des Sulfurierungsproduktes kristallisiert zu erhalten, sondern auch auf Grund der Überlegung, daß durch den Eintritt eines neuen Substituenten in das Molekül die Verhältnisse komplizierter und unübersichtlich werden. Die

1) Zincke, A. 161, 93 (1872).

Beurteilung der Frage hätte vor allem ein Studium des Verhaltens der Phenyltolylmethane und der Ditolylmethane gegenüber Sulfurierungsmitteln erfordert, umfangreiche Untersuchungen, die aus dem Rahmen der vorliegenden Arbeit herausfallen mußten.

Wie die Nitrodiphenylmethane, so wird auch 2-Nitrofluoren relativ leicht sulfuriert. Die erhaltene Monosulfosäure ist besonders leicht zu isolieren, weil sie in säurehaltigem Wasser schwer löslich ist. Das allgemeine Verhalten des Fluorens bei der Substitution rechtfertigt wohl die Vermutung, daß hier eine 2,7-Verbindung vorliegt:

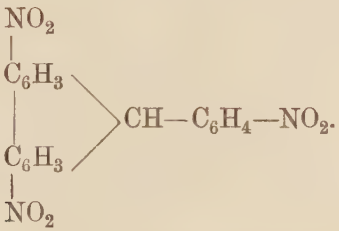


Der Versuch ist indes für meine Zwecke wenig beweisend, da sich herausgestellt hat, daß auch das nicht nitrierte Fluoren unter den von mir angewandten Bedingungen glatt sulfuriert wird.

Dagegen finden sich wieder beim Triphenylmethan ähnliche Verhältnisse wie beim Diphenylmethan. Auch hier sind die Nitroderivate leichter sulfurierbar wie der Kohlenwasserstoff selbst. Es wurden Versuche mit der o- und der p-Verbindung angestellt. Die entstehenden Sulfosäuren liefern aber keine schwer löslichen Baryumsalze, wie es mir auch nicht gelungen ist, Salze in kristallisiertem Zustande zu erhalten. Dagegen konnte ich das Ammoniumsalz der durch Reduktion der o-Nitrotriphenylmethansulfosäure sich ergebenden Amidoverbindung isolieren und durch seine Analyse feststellen, daß eine Disulfosäure vorliegt. Auch hier bewirkt also die Nitrogruppe eine Auflockerung eines bestimmten Wasserstoffatoms an dem nicht nitrierten Kern, und zwar macht sich diese Wirkung an beiden nicht nitrierten Kernen in gleicher Weise bemerkbar.

Herr Dr. Kliegl teilt mir dazu über früher in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Haas angestellte, noch nicht publi-

zierte Versuche, das 9-Phenylfluoren durch direkte Nitrierung in eine 2,7-Dinitroverbindung überzuführen, folgendes mit: Da bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenylfluoren zunächst der 2-Nitrokörper entsteht, das Phenylfluoren demnach sich wie das Fluoren selbst verhält[1]), konnte man annehmen, daß dies auch stärkerer Salpetersäure gegenüber der Fall sein und dabei eine 2,7-Dinitroverbindung resultieren würde. Es gelang aber nicht, einen solchen Dinitrokörper zu isolieren. Vielmehr traten bei Anwendung einer bestimmten Konzentration der Salpetersäure gleich drei Nitrogruppen ein. Wenn die Konstitution dieses Trinitrokörpers auch noch nicht aufgeklärt ist, so muß doch als sehr wahrscheinlich gelten, daß die drei Nitrogruppen ebenso wie im Trinitrotriphenylmethan auf die drei Benzolkerne gleichmäßig verteilt sind:

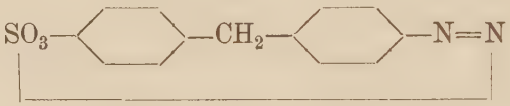


Durch Änderung der Konzentrationsverhältnisse war nur ein Mono- und ein Trinitrokörper, niemals eine Dinitroverbindung zu erhalten. Der Eintritt weiterer Nitrogruppen in das Molekül des Phenyl-2-nitrofluorens wird also offenbar nicht wie in unseren Sulfurierungsfällen begünstigt, trotz alledem bewirkt die vorhandene Nitrogruppe, daß an den nicht substituierten Benzolkernen, obwohl diese nicht dieselbe Gleichwertigkeit aufweisen wie im Triphenylmethan, bestimmte Wasserstoffatome für die Substitution gewissermaßen prädestiniert werden. Wenigstens legt die beim o-Nitrotriphenylmethan gemachte Erfahrung diese Deutung nahe.

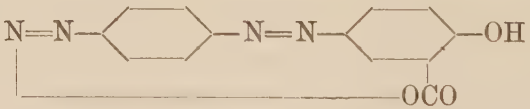
Es erübrigt noch über eine interessante Beobachtung zu berichten, die bei der Entfernung der NH_2-Gruppe aus den

1) B. 38, 286 (1905).

Amidodiphenylmethansulfosäuren gemacht wurde. Diese Sulfosäuren sind in Wasser sehr schwer lösliche Substanzen (die o-Verbindung löst sich in heißem Wasser im Verhältnis von 1 : 1000), die wohl, wie die Sulfanilsäure, innere Salze vorstellen. Von diesen drei Amidosulfosäuren liefert bei der Diazotierung die p-Säure — und nur diese — eine schwerlösliche Diazosulfosäure, die in ihren Eigenschaften im großen und ganzen der Diazobenzolsulfosäure gleicht:



Es muß also hier die innere Salzbildung auf eine räumlich ziemlich weite Entfernung möglich sein. Eine ähnliche Beobachtung ist kürzlich von C. Bülow gemacht worden[1]). Sein Fall erscheint mir aber besonderer Art und komplizierter zu sein, einmal, weil seine Diazoverbindung sowohl als inneres Salz wie auch als Diazoniumchlorid beständig ist, und dann, weil der Übergang des Diazobenzolchlorides in das innere Salz mit einer erheblichen Farbenvertiefung verknüpft ist, ein Umstand, auf den Bülows Formulierung

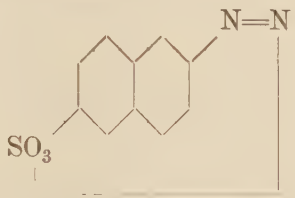


mir nicht genügend Rücksicht zu nehmen scheint.

Der Gedanke, daß innere Salzbildung auch zwischen Gruppen möglich ist, die räumlich verhältnismäßig weit von einander entfernt sind und sich an verschiedenen Kernen befinden, ist übrigens nicht neu. Ich erinnere an die Auffassung der Amidosulfosäuren, z. B. der Naphtylaminsulfosäuren und des Helianthins[2]), als innere Salze. Auch diejenigen Naphtylaminsulfosäuren, bei denen sich Amidogruppe und Sulfogruppe nicht am gleichen Kern befinden, liefern,

1) B. 44, 604 (1911).
2) Hantzsch, B. 41, 1189 (1908).

wie die Sulfanilsäure schwerlösliche Diazosulfosäuren, so die 2-Diazo-6-naphtalinsulfosäure [1])



die 1-Diazo-6-naphtalinsulfosäure [2]), die 1-Diazo-7-naphtalinsulfosäure [3]), die 1-Diazo-8-naphtalinsulfosäure [4]), die 2-Diazo-7-naphtalinsulfosäure [5]) und die 2-Diazo-8-naphtalinsulfosäure [6]).

Die Kräfte, die bei solch innerer Salzbildung wirken, sind offenbar ganz anderer Natur als diejenigen, die bei der Ringbildung, z. B. bei den Laktonen, tätig sind. Diese innere Salzbildung und die Ringbildung dürfen also nicht miteinander verglichen werden. Immerhin ist aus meiner Beobachtung zu schließen, daß für das Zustandekommen einer solchen ein inneres Salz darstellenden Diazosulfosäure doch auch bis zu einem gewissen Grade eine günstige Lage der in Betracht kommenden Gruppen Bedingung ist.

Demnach muß also auch ein Unterschied bestehen zwischen der inneren Salzbildung, wie man sie in einer Amidosulfosäure annimmt und der inneren Salzbildung, wie sie in einer Diazosulfosäure vorliegt.

Diese Ausführungen gelten allerdings nur für den Fall, daß meine schwerlösliche Diazoverbindung ein Analogon zur Diazobenzolsulfosäure ist. Ihre Zusammensetzung entspricht dem nicht ganz. Wie mehrfach wiederholte Analysen ergeben haben, enthält sie ein halbes Molekül Wasser. Da auch andere Diazosulfosäuren mit Wasser kristallisieren — z. B. die 1-Diazo-3-naphtalinsulfosäure [7]) mit 2 Molekülen — so liegt

1) Forsting, B. 20, 80.
2) Cleve, Bl. (II) 24, 512; Erdmann, A. 247, 331.
3) Cleve, B. 21, 3265.
4) Erdmann, A. 247. 331.
5) Forsling, B. 19, 1716.
6) Forsling, B. 20, 2102.
7) Cleve, B. 21, 3272.

darin an sich nichts Auffallendes. Weil indes weder eine Kristallwasserbestimmung auf direktem Wege möglich war, noch eine Molekulargewichtsbestimmung sich wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser als ausführbar erwies, so war es mir nicht möglich, für diese Analogie meiner Diazoverbindung mit der Diazobenzolsulfosäure den Beweis zu führen trotz aller äußeren Ähnlichkeiten.

Um ein weiteres Moment für meine Auffassung beizubringen, habe ich versucht, die Leitfähigkeit zu bestimmen, die sich erwartetermaßen und in Übereinstimmung mit meiner Anschauung als sehr gering, aber doch als viermal größer erwies wie bei der Diazobenzolsulfosäure. Der gefundene Wert ist aber zweifelsohne zu hoch; eine geringe Zersetzung der zu untersuchenden Lösung im Sinne der Gleichung:

Diazosulfosäure + Wasser = Phenolsulfosäure + Stickstoff

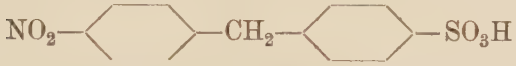
muß natürlich die Leitfähigkeit erheblich erhöhen, ein Übelstand, der sich trotz aller Vorsichtsmaßregeln bei der starken Verdünnuug nicht hat vermeiden lassen.

Zum Schlusse sei noch auf die gelegentlich gemachte Beobachtung hingewiesen, daß p-Nitrodiphenylmethan mit Natriumäthylatlösung schon in der Kälte lebhaft reagiert. Dabei wurde ein Körpergemenge erhalten, aus dem ich bisher zwei Substanzen isoliert habe. Ich möchte darauf verzichten, meine Analysenresultate hier anzugeben, da diese vorläufig jeder weiteren Bestätigung entbehren. Meine analytischen Ergebnisse lassen aber das eine klar erkennen, daß hier Oxydationsprodukte des p-Nitrodiphenylmethans vorliegen. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürften sich demnach wohl auch Reduktionsprodukte bei der Reaktion bilden, die noch nicht aufgefunden worden sind. Die Reaktion, die jetzt von Herrn Hölle bearbeitet wird, erinnert an das Verhalten des p-Nitrotoluols gegenüber Alkalien[1]).

1) O. Fischer u. Hepp, B. 26, 2231; Bender, B. 28, 422; Ris u. Simon, B. 30, 2619; Green u. Wahl, B. 30, 3097; Green, J. Chem. Soc. 85, 1424; Green u. Wahl, B. 31, 1078; Green, Marsden u. Scholefield, J. Chem. Soc. 85, 1432; Green, Davies u. Horsfall, J. Chem. Soc. 91, 2076.

Experimenteller Teil.

p-Nitrodiphenylmethansulfosäure.



Nachdem es sich bei der Darstellung von o-Nitrodiphenylmethan als vorteilhaft erwiesen hatte, jede Erwärmung zu vermeiden, habe ich versucht, auch die Synthese des p-Nitrodiphenylmethans ausschließlich bei Zimmertemperatur durchzuführen. Indes hat sich gezeigt, daß p-Nitrobenzylchlorid schwieriger als die o-Verbindung reagiert. Es fand sich deshalb dem Reaktionsprodukt unter diesen Bedingungen immer unverändertes Ausgangsmaterial beigemengt, so daß eine Abweichung von der von Städel[1]) gegebenen Vorschrift nicht ratsam erscheint.

Zur Gewinnung der p-Nitrodiphenylmethansulfosäure wurden 20 ccm im Vakuum destilliertes p-Nitrodiphenylmethan mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure einige Stunden lang geschüttelt. Es trat jedoch keine oder wenigstens keine vollständige Sulfurierung ein. Dies gelang jedoch leicht und glatt durch einstündiges Erhitzen des Sulfurierungsgemisches auf dem Wasserbade. — Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen und in der Hitze mit Baryumkarbonat neutralisiert. Das Baryumsulfat wurde zusammen mit dem überschüssigen Baryumkarbonat abgesaugt und gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat

1) A. 283, 160.

schied sich nach dem Einengen und Erkaltenlassen das Baryumsalz der Sulfosäure in gelblich gefärbten Schuppen ab. Die Rohausbeute betrug 31 g. Durch Umkristallisieren aus Wasser wurde das Salz in farblosen mattschimmernden Schuppen erhalten, die in kaltem Wasser schwer, in heißem beträchtlich löslich sind.

Analyse.

0,3911 g Subst. ergaben 0,1231 g Baryumsulfat
0,4972 g „ „ 0,1569 g „

Gefunden Ba = 18,53 %
Ba = 18,57 %

Berechnet für $C_{26}H_{20}S_2N_2O_{10}Ba+H_2O$: Ba = 18,58 %.

Nach dem Befund der Baryumbestimmung ist also ein Molekül Kristallwasser vorhanden. Dies wurde bestätigt durch das Verhalten der Substanz beim Erhitzen auf 200°. 1,0306 g. Subst. erlitten eine Gewichtsabnahme von 0,0240 g

Gefunden 2,32 % Wasser. Berechnet 2,43 %.

Auch das Natriumsalz der p-Nitrodiphenylmethansulfosäure wurde dargestellt. Ich erhielt es durch Einfließenlassen eines durch Sulfurierung von 11 g p-Nitrodiphenylmethan mit 55 g konzentrierter Schwefelsäure sich ergebenden Gemisches in etwa 200 ccm kalt gesättigter Kochsalzlösung unter Eiskühlung. Es schied sich dabei ein dicker Kristallbrei aus, der sich sehr schlecht absaugen ließ. Durch Umkristallisieren aus 500 ccm 15 %iger Kochsalzlösung wurde das Salz in farblosen, silberglänzenden Blättchen erhalten. Rohausbeute 15,2 g.

Zur Gewinnung vollkommen reiner Substanz erwies es sich als praktisch, das Natriumsalz aus einer Mischung von 1 Volumenteil Wasser und 4 Volumenteilen Alkohol umzukristallisieren. Hierbei wurde das Salz entweder in farblosen, glänzenden Blättchen oder in Form von langen, gut ausgebildeten, farblosen Nadeln erhalten, die abzusaugen keine Schwierigkeiten machte.

Charakteristisch für das Natriumsalz ist folgende Reaktion: eine wäßrige Lösung wird durch Zusatz von Natronlauge zunächst ausgefällt, wobei sich indes schon eine Rotfärbung

bemerkbar macht. Das ausgeschiedene Salz geht beim Erwärmen unter intensiver Vertiefung der Färbung bis Rotbraun wieder in Lösung. Nach kurzem Kochen hellt sich die Färbung wieder auf unter Abscheidung farbloser Kristalle, die offenbar mit dem Ausgangsmaterial nicht identisch sind. Da wahrscheinlich diese Reaktion zu dem Verhalten von p-Nitrodiphenylmethan gegenüber Natriumäthylatlösung in naher Beziehung steht, so wurde von einer näheren Untersuchung Abstand genommen.

Die freie Nitrodiphenylmethansulfosäure konnte durch Zerlegen des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten werden. Beim Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade resultierte eine braune, sirupöse Masse, die bei mehrtägigem Stehen im evakuierten Schwefelsäureexsikkator kristallinisch erstarrte. Sie ließ sich aus trockenem Benzol leidlich umkristallisieren.

p-Amidodiphenylmethansulfosäure.

17,2 g p-nitrodiphenylmethansulfosaures Baryum werden mit 150 ccm Wasser versetzt und mit 5,8 g Kristallsoda heiß gefällt. Zu diesem Gemisch gibt man ohne vorherige Filtration des ausgefallenem Baryumkarbonates eine mit 75 g konzentriertem Ammoniak versetzte Lösung von 87,5 g Ferrosulfat in 225 ccm Wasser; nach 10 Minuten langem Kochen saugt man Baryumkarbonat und Ferrihydroxyd ab und wäscht den Niederschlag gut mit heißem Wasser aus. Dann wird das stark braungelb gefärbte Filtrat beträchtlich eingeengt und bis zur sauren Reaktion mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Dabei scheiden sich fleischrote Schuppen ab, die durch Umkristallisieren aus heißem Wasser mit Tierkohle leicht farblos zu erhalten sind. Ausbeute 13 g.

Die freie p-Amidodiphenylmethansulfosäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter, in salzsäurehaltigem heißen Wasser noch leichter löslich. Aus der heißen wäßrigen Lösung scheidet sie sich entweder in großen silberglänzenden Schuppen oder in langen, wohlausgebildeten Nadeln ab, die sich allerdings nach und nach ebenfalls in

Schuppen verwandeln. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

Analyse.

0,2237 g Subst. ergaben 0,4870 g CO_2 und 0,1022 g H_2O
0,5275 g „ „ 0,4611 g $BaSO_4$

Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{13}O_3NS$
C = 59,37 %		C = 59,27 %
H = 5,11 %		H = 4,98 %
S = 12,01 %		S = 12,19 %

Eine Stickstoffbestimmung konnte nicht gemacht werden, da die Substanz im Kohlesäurestrom nicht vollständig verbrannte.

Mit Natronlauge oder Soda neutralisiert, liefert die Amidosulfosäure ein in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln kristallisierendes Natriumsalz, schwer löslich in Kochsalzlösung und überschüssiger Natronlauge. Es läßt sich aus heißem Alkohol umkristallisieren.

Die Säure löst sich ebenso wie die p- und o-Amidoverbindung in den Lösungen von Salzen starker Basen mit schwachen Säuren auf (z. B. Ammoniumacetat, Natriumphosphat, Borax). Es hat dies wohl seinen Grund in der hydrolytischen Spaltung, der diese Salze unterliegen. Die Amidosäure ist demnach in diesen Lösungen in Form von Alkali-(Ammon-)salz enthalten. Solche heiß bereitete Lösungen scheiden unter geeigneten Konzentrationsverhältnissen beim Erkalten einen Teil der Amidosäure in freiem Zustand wieder ab. Auch das dürfte auf den Umstand zurückzuführen sein, daß in der Wärme die hydrolytische Spaltung größer ist als in der Kälte, so daß in dem Maße, als beim Erkalten einer Lösung die hydrolytische Spaltung zurückgeht, freie Amidosäure abgeschieden werden muß.

p-Diazodiphenylmethansulfosäure.

7,9 g der Amidosäure wurden mit 4 g 50%iger Kalilauge unter Zusatz von 30 ccm Wasser gelöst und hierzu 2,3 g Natriumnitrit gefügt. Etwa sich ausscheidendes Natriumsalz kann durch Eintauchen in heißes Wasser wieder gelöst werden. Das auf 50° erwärmte Gemisch wurde unter beständigem Umrühren in eine von außen gut gekühlte Mischung von 5 g konzentrierter Schwefelsäure, 5 ccm Wasser und 40 g Eis eingegossen. Die entstehende Diazoverbindung fiel in Gestalt eines gelblichen Kristallpulvers aus, das, abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen, eine Ausbeute von 8 g ergab.

Die Diazoverbindung ist in Wasser von 50° ziemlich löslich und läßt sich daraus umkristallisieren. Jedoch ist dieses Verfahren nicht empfehlenswert, da das Umlösen mit großen Verlusten verknüpft ist und das dabei erhaltene Produkt an Reinheit von dem Ausgangsmaterial übertroffen wird.

Dagegen gelangte ich zu fast farblosen, wohl ausgebildeten Kristallen auf folgendem Wege: 1 g Diazokörper wird in 3 ccm kalter konzentrierter Salzsäure gelöst, mit 6 ccm kaltem 96%igem Alkohol verdünnt und filtriert. Zu dem Filtrat fügt man unter guter Kühlung abermals 9 ccm Alkohol hinzu, worauf eine reichliche Kristallisation eintritt.

Daß tatsächlich ein Diazokörper vorliegt, geht daraus hervor, daß die Verbindung mit β-Naphtol in alkalischer Lösung sofort unter Bildung eines schwerlöslichen Azofarbstoffes kuppelt.

Ein Teil der nachstehend verzeichneten Analysen ist mit dem bei der Darstellung erhaltenen Produkt ausgeführt, ein anderer mit dem aus Salzsäure und Alkohol umkristallisierten Körper. In beiden Fällen gaben die Analysen dasselbe Resultat.

Analysen.

0,2028 g	Subst.	ergaben	0,4080 g	CO_2	und	0,0732 g	H_2O	
0,1826 g	„	„	0,3702 g	CO_2	„	0,0665 g	H_2O	
0,1931 g	„	„	0,3899 g	CO_2	„	0,0733 g	H_2O	
0,2273 g	„	„	bei 24° und 732 mm Druck			20,6 ccm	N	
0,2196 g	„	„	„ 18°	„	750 mm	„	18,8 „	N
0,1996 g	„	„	„ 21,5°	„	735 mm	„	18,15 „	N

Gefunden C = 54,87 % H = 4,04 % N = 9,99 %
C = 55,29 % H = 4,07 % N = 9,88 %*)
C = 55,07 % H = 4,25 % N = 10,15 %
Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3N_2S + {}^1/_2H_2O$ C = 55,09 %;
H = 3,9 %; N = 9,9 %.

Leitfähigkeitsbestimmung.

0,0515 g Subst. wurden in 70 ccm Wasser gelöst. Auf 1 Liter berechnet ergibt dies 0,736 g oder 0,0026 Mole. Die Leitfähigkeit (k) betrug $1{,}73 \cdot 10^{-5}$; v (Verdünnung) $= \frac{1}{0{,}0026}$ = 385; μ (molare Leitfähigkeit) = $k \cdot 1000$ v = 6,7 (für Diazobenzolsulfosäure: v = 64; μ = 1,5) [1]).

Entamidierung der Diazoverbindung.

Nach den Angaben von Tobias [2]) wurden 4 g der Diazoverbindung mit 100—125 ccm absolutem Alkohol und einer Spur feinverteiltem Kupfer versetzt und am Rückflußkühler gekocht, bis die Stickstoffentwickelung aufhörte. (Es ist nicht ratsam, große Portionen von Kupfer zuzusetzen, da sonst ein kupferhaltiges Produkt entsteht, aus dem sich das Kupfer nicht gut abscheiden läßt.) Bei längerem Kochen erfolgt die Entamidierung auch ohne Zusatz von Kupfer. Nach dem Abdestillieren des Alkohols neutralisierte ich mit Baryumkarbonat und filtrierte ab. Durch Eindampfen des Filtrates ergaben sich 4 g des Baryumsalzes. Diese zerlegte ich in heißer wässriger Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde zur Trockene eingedampft, wobei eine braune, sirupöse Masse mit stark saurer Reaktion zurückblieb, die bei längerem Verweilen im Exsikkator kristallinisch erstarrte. Das Produkt wurde aus Benzol in weißlich-grauen Nädelchen erhalten, die bei 102° schmolzen.

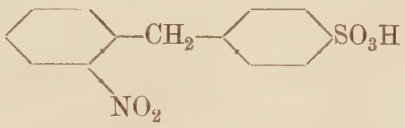
*) Der Stickstoffgehalt wurde hier ermittelt durch Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser.

1) Hantzsch u. Gerilowski, B. 29 I, 750.

2) B. 23, 1632 (1890).

Wedekind und Schenk geben den Schmelzpunkt der p-Diphenylmethansulfosäure zu 94—96° an. Ein von Herrn Prof. Dr. Wedekind stammendes Präparat wies aber nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol ebenfalls den Schmelzpunkt von 102° auf, desgleichen die Diphenylmethansulfosäure, die ich mir selbst nach der Vorschrift von Wedekind aus Diphenylmethan und Chlorsulfonsäure bereitet habe. Die Identität aller dieser Säuren verschiedener Herkunft ist durch Mischproben nachgewiesen.

o-Nitrodiphenylmethansulfosäure.



Das zur Darstellung der Sulfosäure erforderliche o-Nitrodiphenylmethan erhielt ich nach Friedel und Crafts aus o-Nitrobenzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid. Ein Erwärmen erwies sich als unzweckmäßig; es genügte zweitägiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur. Das Produkt wurde nach Kliegl[1]) mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und im Vakuum destilliert.

20 ccm o-Nitrodiphenylmethan wurden mit dem 5fachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure — weniger hätte wohl auch genügt — bei Zimmertemperatur etwa eine Stunde lang geschüttelt. Nach Verlauf dieser Zeit war die Sulfurierung beendigt, was aus der Wasserlöslichkeit einer Probe hervorging. Das Sulfurierungsgemisch ließ ich in Eiswasser einfließen und isolierte daraus das Baryumsalz. Die Rohausbeute betrug 31 g.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich und kann daher aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert werden. Dabei scheidet es sich entweder in farblosen glänzenden Blättchen oder in feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln ab.

1) B. 40, 4937 (1907).

Analyse.

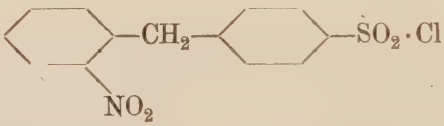
0,3223 g Subst. ergaben 0,1039 g $BaSO_4$.

Gefunden Ba = 18,98 %. Berechnet für $C_{13}H_{11}NSO_5Ba$ Ba = 19,04 %.

Kristallwasser enthält also das Salz nicht, was auch dadurch bestätigt wurde, daß beim Erhitzen auf 200° keine wesentliche Gewichtsabnahme (0,0006 g) erfolgte.

Die freie Sulfosäure wurde durch Zerlegen des Baryumsalzes in ähnlicher Weise wie p-Nitrodiphenylmethansulfosäure erhalten. Sie stimmt auch in ihren Eigenschaften mit dieser überein.

o-Nitrodiphenylmethansulfochlorid.



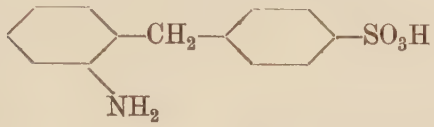
Das Sulfochlorid der p-Nitrodiphenylmethansulfosäure ließ sich darstellen durch Behandeln des Natriumsalzes mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich von selbst; zur Beendigung der Reaktion genügte kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade. Hierauf wurde in Eiswasser gegossen, einige Zeit stehen gelassen und ausgeäthert. Das nach dem Abdestillieren des getrockneten Äthers zurückbleibende Produkt ließ sich aus wenig heissem Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren. Auf diese Weise konnte das Sulfochlorid in Form von schönen, feinen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 94 bis 94,5° erhalten werden.

Analyse.

0,2575 g Subst. ergaben 0,4745 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.
0,2138 g Subst. ergaben bei 18,5° und 710 mm 8,9 ccm N.
0,5018 g Subst. ergaben 0,3798 g $BaSO_4$.
0,4355 g Subst. ergaben 0,1989 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4NSCl$:
C = 50,26 %	C = 50,06 %
H = 3,47 %	H = 3,23 %
N = 4,54 %	N = 4,50 %
S = 10,39 %	S = 10,29 %
Cl = 11,29 %	Cl = 11,38 %*).

o-Amidodiphenylmethansulfosäure.



In der gleichen Weise wie beim p-Nitrodiphenylmethan wurden 57 g des Baryumsalzes der o-Nitrodiphenylmethansulfosäure durch Fällen mit Soda und Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak in die o-Amidodiphenylmethansulfosäure übergeführt. Rohausbeute 39 g. Zur Gewinnung der reinen Substanz kristallisierte ich 3 g aus Wasser um. Die Säure ist im Wasser sehr schwer löslich; zur Auflösung ist die tausendfache Menge heißen Wassers nötig, und der Zusatz von Säure bewirkt hier nur eine unbedeutende Erhöhung der Löslichkeit. Beim Erkalten schied sich die freie Amidosulfosäure in farblosen Nadeln ab. Ausbeute 1,6 g.

Analyse.

0,2002 g Subst. ergaben 0,4359 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.

Gefunden C = 59,38 % H = 4,87 %

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_3NS$: C = 59,27 %

H = 4,98 %

Löst man 3 g der Amidosulfosäure in 20 ccm 12 %iger Natronlauge und 10 ccm Wasser unter Kochen auf, so scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz in feinen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln ab.

---

*) Die Kohlenstoff-Wasserstoff- und die Schwefelbestimmung verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Büttner.

Entamidierung der o-Amidodiphenylmethansulfosäure.

10,52 g (= 1/25 Mol.) der Amidosulfosäure wurden in 40 ccm n-Natronlauge gelöst, mit 40 ccm n-Natriumnitritlösung vereinigt und dann bei guter Innen- und Außenkühlung mit Eis in 120 ccm Normalsalzsäure einturbiniert. Wegen der Schwerlöslichkeit der Diazoverbindung in Wasser gelingt es niemals, die Diazotierung vollständig durchzuführen. Es scheidet sich vielmehr dabei immer etwas unveränderte Amidosulfosäure in sehr fein verteiltem, schlecht filtrierbarem Zustande aus, die am besten durch Absaugen der Lösung über Asbest entfernt wird. Nachdem das Filtrat durch Einfließenlassen in 120 ccm n-Natronlauge alkalisch gemacht worden war, wurde — immer unter guter Kühlung mit Eis — eine Lösung von 9 g Zinnchlorür in 240 ccm n-Natronlauge hinzugefügt und stehen gelassen, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte. Die Entfernung des Zinns geschah durch Ansäuern der Lösung mit 360 ccm n-Salzsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Abfiltrieren des Zinnsulfides. Das mit 80 ccm n-Sodalösung alkalisch gemachte Filtrat wurde soweit konzentriert, bis eine reichliche Kristallisation eintrat, die aus einem Gemenge von Kochsalz und diphenylmethansulfosaurem Natrium bestand. Beim Umlösen aus Wasser ergaben sich 4 g in großen Schuppen kristallisierendes Salz. Aus diesem stellte ich durch Einwirkung eines kleinen Überschusses von Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid dar, das ohne weitere Reinigung durch Behandeln mit konzentriertem Ammoniak in das Sulfamid übergeführt wurde.

Der Schmelzpunkt des durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigten Produktes ließ sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin und aus 50 %igem Alkohol nicht über 124° erhöhen (soll 125°). Eine Mischprobe mit p-Diphenylmethansulfamid, dessen Gewinnung nachstehend beschrieben wird, erwies aber die Identität beider Präparate.

p-Diphenylmethansulfochlorid.

Aus dem nach Wedekind und Schenk dargestellten diphenylmethansulfosaurem Baryum gewann ich das Natriumsalz durch Umsetzen mit der berechneten Menge Soda und Einengen der von $BaCO_3$ abfiltrierten und mit Kochsalz versetzten Lösung. Das in Schüppchen kristallisierende Salz habe ich nach sorgfältigem Trocknen bei 130° mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad verschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde mit Eiswasser versetzt und das ölige Sulfochlorid in Äther aufgenommen und getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende gelbliche Rückstand läßt sich — ich habe nur relativ kleine Mengen verarbeitet — in einem guten Vakuum (18 mm) destillieren. Es ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich. Die Analysensubstanz wurde durch Ausfrierenlassen einer Tetrachlorkohlenstoff-Ligroin-Lösung bereitet. Die so erhaltenen farblosen nadeligen Kristalle schmolzen bei 38,5° bis 39,5°.

Analyse.

0,2332 g Subst. ergaben 0,5001 g CO_2 und 0,0884 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2SCl$ C = 58,51 % H = 4,16 %

Gefunden C = 58,49 % H = 4,15 %

p-Diphenylmethansulfamid.

Das eben destillierte, noch flüssige Sulfochlorid wurde mit konzentriertem Ammoniak übergossen und kräftig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit trat unter lebhafter Erwärmung die Reaktion ein, das Öl verwandelte sich dabei in eine kristallinische, durch eine Verunreinigung gelb gefärbte Substanz,

die beim Umkristallisieren mit Benzol + wenig Ligroin oder aus 50 %igem Alkohol in silberglänzenden Schuppen erhalten wurde. Sie sind in Alkohol, Äther, Chloroform auch in der Kälte leicht löslich, während sie von Wasser oder Ligroin in der Siedehitze nur wenig aufgenommen werden. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 125° gefunden.

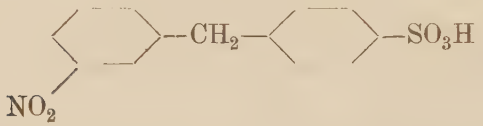
Analyse.

0,2151 g Subst. ergaben 0,4978 g CO_2 und 0,1085 g H_2O.

Gefunden C = 63,11 % H = 5,64 %

Berechnet C = 63,11 % H = 5,30 %

m-Nitrodiphenylmethansulfosäure.



Das erforderliche m-Nitrodiphenylmethan wurde entweder analog dem o-Nitrodiphenylmethan dargestellt, wobei 20 g m-Nitrobenzylchlorid eine Ausbeute von 14 g ergaben, oder aus m-Nitrobenzylalkohol, Benzol und konzentrierte Schwefelsäure nach den Angaben von Becker[1]); die Ausbeute aus 29 g m-Nitrobenzylalkohol betrug hierbei 17 g. Es ist nicht ratsam, das Reaktionsgemisch allzulange zu schütteln bezw. stehen zu lassen, da sonst, wie ich nachweisen konnte, ein Teil des entstandenen m-Nitrodiphenylmethans gleich sulfuriert wird.

Um die Sulfosäure zu erhalten, wurden 15 g m-Nitrodiphenylmethan zwei Stunden lang mit 45 g konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt. Da noch keine Wasserlöslichkeit eingetreten war, wurde die Reaktion unterstützt durch Aufsetzen auf ein gelinde angewärmtes — nicht kochendes — Wasserbad. Nach Beendigung der Sulfurierung wurde das Produkt in Eiswasser gegossen und ähnlich wie beim o- und p-Nitrodiphenylmethan in das Baryumsalz der Sulfosäure über-

1) B. 15, 2091.

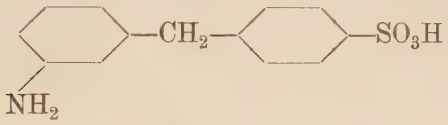
geführt. Ausbeute 13,5 g. Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Es kristallisiert in glänzenden, farblosen Schuppen, die sich bei Tageslicht bald gelb bis orange färben.

Analyse.

0,6019 g Subst. ergaben 0,1907 g $BaSO_4$.
0,9195 g Subst. ergaben 0,2881 g $BaSO_4$.

Gefunden Ba = 18,64 % Ba = 18,44 %
Berechnet für $C_{26}H_{20}O_{10}N_2S_2Ba + H_2O$
Ba = 18,57 %.

m-Amidodiphenylmethansulfosäure.



In ganz analoger Weise wie beim o-Nitrodiphenylmethan wurde die m-Amidodiphenylmethansulfosäure dargestellt. Sie kristallisiert in farblosen, silberglänzenden Schuppen. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in heißem Wasser etwas leichter löslich. Zusatz von Salzsäure erhöht die Löslichkeit etwas.

Analyse.

0,2196 g Subst. ergaben 0,4764 g CO_2 und 0,0970 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_3NS$:
C = 59,17 %	C = 59,28 %
H = 4,94 %	H = 4,94 %

Die Entamidierung wurde auch hier durch alkalische Zinnchlorürlösung bewirkt. Der Versuch verlief aber wenig glatt und ergab nur eine sehr schlechte Ausbeute, obwohl die Diazotierung der Amidosulfosäure, wenn sie ebenso wie bei der o-Verbindung vorgenommen wird, keine Schwierigkeiten bereitet und vollständig verläuft. Das quantitativ so schlechte Ergebnis der Entamidierung ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich sehr viel Phenolsulfosäure bildet. Ich schließe das aus dem uneinheitlichen Eindruck, den das am Ende des Prozesses isolierte Natriumsalz machte, sowie aus

seinem Verhalten gegenüber Phosphorpentachlorid. Es entstanden dabei nämlich beträchtliche Mengen ätherunlöslichen Harzes (Phenole reagieren bekanntlich mit Phosphorpentachlorid in recht komplizierter Weise). Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde nach der vorstehenden Vorschrift in das Sulfamid übergeführt. Dieses war zunächst noch mit erheblichen Verunreinigungen behaftet, die sich indes in einem heißen Benzol-Ligroingemenge schwer löslich erwiesen und so von dem Sulfamid getrennt werden konnten. Der Schmelzpunkt der unter Zusatz von Tierkohle umkristallisierten Substanz lag bei 121° und wollte sich durch weiteres Umkristallisieren nicht erhöhen lassen. Das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers und das Ergebnis einer Mischprobe sprachen aber deutlich für die Identität mit p-Diphenylmethansulfamid.

Sulfurierung von p-Nitrophenyltolylmethan.

6,5 g p-Nitrophenyltolylmethan, dargestellt aus p-Nitrobenzylchlorid und Toluol nach der Friedel- und Craftsschen Reaktion und gereinigt durch Destillation im Vakuum, wurden mit 32 g konzentrierter Schwefelsäure über Nacht stehen gelassen. Am Morgen war die Sulfurierung beendet. Aus der heißen, mit Baryumkarbonat neutralisierten Lösung des Reaktionsproduktes schied sich beim Einengen eine kleine Menge (1,5 g) eines schwer löslichen Baryumsalzes ab, das aus heißem Wasser in großen rhomboedrischen Tafeln, die eine vorzügliche Spaltbarkeit aufweisen, kristallisierte. Nach der Analyse enthalten sie 3 Moleküle Kristallwasser. Als auffällig muß bezeichnet werden, daß die durch Erhitzen auf 150° entwässerte Substanz die ursprüngliche Kristallform beibehalten hatte; die Kristalle unterschieden sich, abgesehen von einigen wenigen angewitterten Stellen, von dem ursprünglichen Produkt nur durch eine etwas größere Opaleszenz.

Analyse.

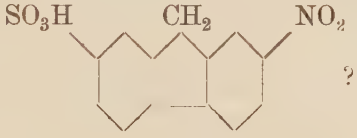
0,6707 g Subst. ergaben 0,1946 $BaSO_4$.
0,3696 g Subst. verloren 0,0249 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_{10}N_2S_2Ba + 3H_2O$: Ba = 17,10 %
H_2O = 6,72 %;
Gefunden Ba = 17,08 %
Gefunden H_2O = 6,74 %.

Das Hauptprodukt der Sulfurierung ergab ein leicht lösliches Baryumsalz, das beim Eindampfen als glasige Masse zurückblieb. Die Beobachtung, daß man auch dieses in kristallisiertem Zustand erhalten kann, wenn man eine sehr konzentrierte wäßrige Lösung längere Zeit sich selbst überläßt, ist zu spät gemacht worden, als daß ich noch eine Untersuchung des Salzes hätte vornehmen können.

Daß sich o-Nitrophenyltolylmethan bei der Sulfurierung analog verhält, darauf ist bereits im theoretischen Teil hingewiesen worden.

2-Nitrofluoren-7?-sulfosäure.



20 g 2-Nitrofluoren wurden mit 200 g konz. Schwefelsäure eine knappe Stunde im Wasserbad erwärmt, das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen, die als graugrüner Kristallbrei sich ausscheidende freie Sulfosäure abgesaugt und zur Reinigung durch Neutralisation mit Soda in das Natriumsalz übergeführt. Dieses ließ sich durch Umkristallisieren aus Wasser mit Tierkohle gut reinigen und schied sich dabei in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln ab. Aus dem Salz konnte die freie Sulfosäure durch verdünnte Schwefelsäure freigemacht werden. Das Produkt waren schöne gelbliche Nadeln. Ausbeute 18 g.

Zur Gewinnung der Analysensubstanz wurden 20 g Sulfosäure aus 20 ccm verdünnter Salzsäure (auf 90 ccm Wasser 10 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19) umkristallisiert.

Analyse.

0,1982 g Subst. ergaben 0,3453 g CO_2 und 0,0694 g H_2O

Gefunden C = 47,51% H = 3,92%
Berechnet für $C_{13}H_9O_5NS+2H_2O$
C = 47,68% H = 4,00%.

Titration.

0,2311 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation 14,04 ccm n/20 Kalilauge = 0,02744 g K.

Gefunden K = 10,68%
Berechnet für $C_{13}H_9O_5NSK+2H_2O$ K = 10,61%

Die Sulfosäure ist beträchtlich löslich in Wasser; doch kristallisiert sie aus konzentrierten, heiß bereiteten Lösungen in der Kälte wieder aus. Durch Zusatz von Mineralsäuren wird die Löslichkeit verringert. In Äthyl- und Methylalkohol löst sie sich schon in der Kälte sehr leicht und kann daraus durch Zusatz von Äther wieder ausgefällt werden. Von siedendem Eisessig und Essigsäureanhydrid wird die Sulfosäure in ziemlicher Menge aufgenommen. Die Kristalle aus den beiden Lösungen haben sehr verschiedenen Habitus. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schwer oder garnicht. Durch Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet sind Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz. Sie kristallisieren in farblosen, glänzenden Nadeln.

Versetzt man eine kaltgesättigte Lösung des Natriumsalzes mit Natronlauge, so fällt zunächst das Salz wieder aus. Beim Erwärmen geht es wieder in Lösung, wobei eine schwache Färbung auftritt, die beim Kochen in ein tiefes Braunrot übergeht.

2-Nitrofluorensulfochlorid.

3 g 2-nitrofluorensulfosaures Natrium wurden in einem Kölbchen mit 70 ccm Toluol und 2,2 g Phosphorpentachlorid versetzt und im Sandbad 1½ bis 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten gelb gefärbte Kristalle von Sulfochlorid ab, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus 40 Teilen Toluol in Form von farblosen Nadeln erhalten werden konnten.

Sie sind unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Äther, Aceton und Eisessig, schwerlöslich in Benzol und Chloroform, etwas leichter in Xylol und Essigsäureanhydrid.

Analyse.

0,4551 g Subst. ergaben 0,2057 g Ag Cl

Gefunden Cl = 11,18%

Berechnet Cl = 11,45%.

o-Nitrotriphenylmethandisulfosäure.

Das o-Nitrotriphenylmethan und das zu seiner Gewinnung erforderliche o-Nitrobenzalchlorid wurden nach den Angaben von Kliegl[1]) dargestellt.

5 g o-Nitrotriphenylmethan wurden mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden lang im Wasserbad erhitzt, das Sulfurierungsgemenge in Eiswasser gegossen und von geringen Mengen von Verunreinigungen abfiltriert. Das Filtrat bildete eine klare, gelbe Flüssigkeit. Es gelang nicht, durch Neutralisieren der Sulfosäure mit Baryum-, Blei- oder Natriumkarbonat zu kristallinisch sich abscheidenden Salzen zu gelangen. Auch die durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene freie Sulfosäure kristallisierte nicht.

o-Amidotriphenylmethansulfosäure.

Die Säure ließ sich in der üblichen Weise aus der Baryumsalzlösung durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak erhalten. Das Filtrat von Ferrihydroxyd wurde mit Salzsäure nahezu neutralisiert und bis zur Kristallisation eingedampft. Das entstehende Gemenge von sulfosaurem Ammonium und Ammoniumchlorid konnte aus kaltgesättigter Chlorammoniumlösung umkristallisiert werden und schied sich dabei als farbloses Kristallpulver ab.

Um zu analysenreiner, chlorammonfreier Substanz zu gelangen, wurde das Rohprodukt aus einem Gemisch von einem Volumenteil Wasser und 5 Volumenteilen Alkohol umkristalli-

1) B. 40, 4937—4941.

siert. Es stellt sich dar in Form farbloser, monokliner Kristalle, die in Blättchen spalten.

Analyse.

0,4085 g Subst. ergaben 0,4274 g $BaSO_4$

Gefunden S = 14,34%

Berechnet für $C_{19}H_{23}O_6N_3S_2$ S = 14,15%.

Einwirkung von alkoholischem Natrium auf p-Nitrodiphenylmethan.

Gelegentlich eines Versuches, p-Nitrodiphenylmethan mit Oxalester zu kondensieren, wurde die Wahrnehmung gemacht, daß p-Nitrodiphenylmethan mit Natriumäthylat in einer bisher unaufgeklärten Weise reagiert.

Eine Lösung von 4,6 g Natrium in der 20fachen Menge absolutem Alkohol wurde mit 21,3 g p-Nitrodiphenylmethan versetzt und durchgeschüttelt. Schon bei Zimmertemperatur trat die Reaktion ein, was sich durch Warmwerden des Gemisches äußerte. Dabei schieden sich unter Auftreten einer roten Färbung gelbe voluminöse Massen ab, die abgesaugt und getrocknet wurden. Durch Ausäthern des Produktes und Verdampfen des Äthers wurde in unreinem Zustande ein rotgelber Körper erhalten, der sich im Vakuum destillieren und aus Methylal umkristallisieren läßt. Er schied sich ab in Form feiner gelblicher Nadeln, die den Schmelzpunkt 137° zeigen.

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde zuerst aus Eisessig dann aus Benzol umkristallisiert und stellte sich dar in Form großer, glänzender, schwachgelber Schuppen, die bei 267° schmolzen.